

PCT/JP2004/016129

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.11.2004

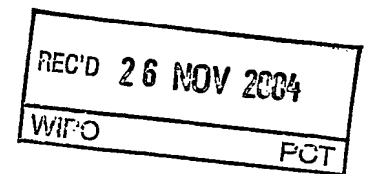
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-370354
[ST. 10/C]: [JP2003-370354]

出 願 人
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

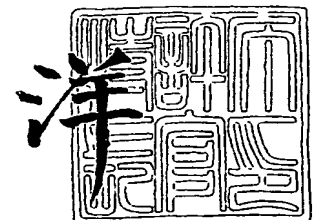


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



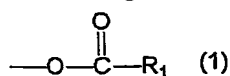
【書類名】 特許願
【整理番号】 4610000
【提出日】 平成15年10月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03F 7/11
【発明者】
 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社富山研
 究開発センター内
 【氏名】 竹井 敏
【発明者】
 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社富山研
 究開発センター内
 【氏名】 境田 康志
【発明者】
 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社富山研
 究開発センター内
 【氏名】 新城 徹也
【特許出願人】
 【識別番号】 000003986
 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社
 【代表者】 藤本 修一郎
 【電話番号】 047-465-1120
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005212
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

デキストリンの水酸基の少なくとも 50% が式 (1) :

【化 1】



(式中 R₁ は水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または炭素数 1～6 のアルコシカルボニル基で置換されていてもよい炭素数 1～10 のアルキル基、または、炭素数 1～6 のアルキル基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または炭素数 1～6 のアルコシカルボニル基で置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基またはアントリル基を表す) で表されるエステル基となったデキストリンエステル化合物、架橋性化合物、及び有機溶剤を含む下層膜形成組成物。

【請求項 2】

デキストリンの水酸基の少なくとも 50% が式 (1) で表されるエステル基となったものであり、重量平均分子量が 4000～20000 であるデキストリンエステル化合物、架橋性化合物、及び有機溶剤を含む下層膜形成組成物。

【請求項 3】

さらに酸化合物又は酸発生剤を含む請求項 1 または請求項 2 に記載の下層膜形成組成物。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の下層膜形成組成物を、半導体基板上に塗布し、焼成して下層膜を形成する工程、その下層膜上にフォトレジスト層を形成する工程、下層膜とフォトレジスト層で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトレジスト層を現像する工程、を含む半導体装置の製造に用いられるフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項 5】

高さ／直径で示されるアスペクト比が 1 以上のホールを有する半導体基板に塗布し、焼成することによって下層膜を形成するために使用される、請求項 1 または請求項 2 に記載の下層膜形成組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 デキストリンエステル化合物を含有する下層膜形成組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なリソグラフィー用下層膜形成組成物、該組成物より形成される下層膜、及び該下層膜を用いたフォトレジストパターン形成方法に関するものである。また、本発明は、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて半導体基板上に塗布されたフォトレジスト層への露光照射光の基板からの反射を軽減させる下層反射防止膜、凹凸のある半導体基板を平坦化するための平坦化膜、加熱焼成時などに半導体基板から発生する物質によるフォトレジスト層の汚染を防止する膜等として使用できるリソグラフィー用下層膜、該下層膜を形成するための下層膜形成組成物及び該下層膜の形成方法に関するものである。また、本発明は、半導体基板に形成されたホールを埋め込むために使用することができるリソグラフィー用下層膜形成組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となってきた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating、BARC）を設ける方法が広く検討されている。かかる反射防止膜としては、その使用の容易さなどから、吸光性物質と高分子化合物等とからなる有機反射防止膜について数多くの検討が行われており、例えば、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜や架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

【0003】

有機反射防止膜に要求される特性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（フォトレジスト溶剤に不溶であること）、加熱焼成時に反射防止膜から上層のフォトレジストへの低分子物質の拡散が生じないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等がある。

【0004】

また、近年、半導体装置のパターンルール微細化の進行に伴い明らかになってきた配線遅延の問題を解決するために、配線材料として銅を使用する検討が行われている。そして、それと共に半導体基板への配線形成方法としてデュアルダマシンプロセスの検討が行われている。そして、デュアルダマシンプロセスではビアホールが形成され、大きなアスペクト比を有する基板に対して反射防止膜が形成されることになる。そのため、このプロセスに使用される反射防止膜に対しては、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み特性や、基板表面に平坦な膜が形成されるようになる平坦化特性などが要求されている。

【0005】

しかし、有機系反射防止膜用材料を大きなアスペクト比を有する基板に適用することは難しく、近年、埋め込み特性や平坦化特性に重点をおいた材料が開発されるようになってきた（例えば、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照。）。

【0006】

また、半導体などのデバイス製造において、誘電体層によるフォトレジスト層のボイズニング効果を減少させるために、架橋可能なポリマー等を含む組成物より形成されるバリア層を誘電体層とフォトレジスト層の間に設けるという方法が開示されている（例えば、特許文献7参照。）。

【0007】

このように、近年の半導体装置の製造においては、反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトレジスト層の間、すなわちフォトレジスト層の下層として、有機化合物を含む組成物から形成される有機系の下層膜が配置されるようになってきている。

【0008】

ところで、セルロース化合物を含む反射防止膜形成組成物が知られている（例えば、特許文献8、特許文献9参照。）。また、多糖類であるプルランを主成分とする水溶性反射防止用有機膜を用いたパターン形成方法が開示されている（例えば、特許文献10参照。）。また、シリル置換基を有する多糖類を含有する反射防止膜材料について記載されている（例えば、特許文献11参照。）。

【特許文献1】米国特許第5919599号明細書

【特許文献2】米国特許第5693691号明細書

【特許文献3】特開2000-294504号公報

【特許文献4】特開2002-47430号公報

【特許文献5】特開2002-190519号公報

【特許文献6】国際公開第02/05035号パンフレット

【特許文献7】特開2002-128847号公報

【特許文献8】国際公開第99/56178号パンフレット

【特許文献9】国際公開第02/071155号パンフレット

【特許文献10】特開昭60-223121号公報

【特許文献11】特開2002-107938号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、半導体装置の製造に用いることのできる下層膜形成組成物を提供することにある。そして、上層に塗布、形成されるフォトレジスト層とのインターミキシングを起こさず、フォトレジスト層に比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィ用下層膜及び該下層膜を形成するための下層膜形成組成物を提供することである。

【0010】

さらに、本発明の目的は、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて、半導体基板上に形成されたフォトレジスト層への露光照射光の基板からの反射を軽減させる下層反射防止膜、凹凸のある半導体基板を平坦化するための平坦化膜、加熱焼成時などに半導体基板から発生する物質によるフォトレジスト層の汚染を防止する膜、等として使用できるリソグラフィ用下層膜及び下層膜を形成するための下層膜形成組成物を提供することである。そして、下層膜形成組成物を用いたリソグラフィ用下層膜の形成方法、及びフォトレジストパターンの形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

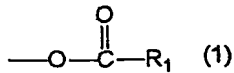
こうした現状に鑑み本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、デキストリンエステル化合物を含有する下層膜形成組成物により優れた下層膜を形成できることを見出し、本発明を完成したものである。

【0012】

すなわち、本発明は、第1観点として、デキストリンの水酸基の少なくとも50%が式(1)：

【0013】

【化1】



【0014】

(式中R₁は水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～6のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または炭素数1～6のアルコシカルボニル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、または、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～6のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または炭素数1～6のアルコシカルボニル基で置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基またはアントリル基を表す)で表されるエステル基となったデキストリンエステル化合物、架橋性化合物、及び有機溶剤を含む下層膜形成組成物、

第2観点として、デキストリンの水酸基の少なくとも50%が式(1)で表されるエステル基となったものであり、重量平均分子量が4000～20000であるデキストリンエステル化合物、架橋性化合物、及び有機溶剤を含む下層膜形成組成物、

第3観点として、さらに酸化合物又は酸発生剤を含む第1観点または第2観点到記載の下層膜形成組成物、

第4観点として、第1観点乃至第3観点到いずれか一つに記載の下層膜形成組成物を、半導体基板上に塗布し、焼成して下層膜を形成する工程、その下層膜上にフォトレジスト層を形成する工程、下層膜とフォトレジスト層で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトレジスト層を現像する工程、を含む半導体装置の製造に用いられるフォトレジストパターンの形成方法、

第5観点として、高さ/直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する半導体基板に塗布し、焼成することによって下層膜を形成するために使用される、第1観点または第2観点到記載の下層膜形成組成物、である。

【発明の効果】

【0015】

本発明は半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて使用される下層膜を形成するための下層膜形成組成物に関するものである。

【0016】

本発明の下層膜形成組成物により、ボイド(隙間)を発生することなくホール内部の高い充填性を達成できる。また、ホールを有する基板の凹凸を埋めて平坦化することができるため、その上に塗布、形成されるフォトレジスト等の膜厚の均一性を上げることができる。そのため、ホールを有する基板を用いたプロセスにおいても、良好なフォトレジストのパターン形状を形成することができる。

【0017】

本発明の下層膜形成組成物により、フォトレジストと比較して大きなドライエッチング速度を有し、更にフォトレジストとのインターミキシングが起こさない、優れた下層膜を提供することができる。

【0018】

そして、本発明の下層膜は、反射防止膜、平坦化膜及びフォトレジスト層の汚染防止膜等として用いることができる。これにより、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおけるフォトレジストパターンの形成を、容易に、精度良く行なうことができるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明は、新規なリソグラフィープロセス用下層膜形成組成物、該組成物より形成される下層膜、及び該下層膜を用いたフォトレジストパターンの形成方法に関するものである。また、本発明は、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて半導体基板上に塗布されたフォトレジスト層への露光照射光の基板からの反射を軽減させる下層反射防止膜、凹凸の

ある半導体基板を平坦化するための平坦化膜、加熱焼成時などに半導体基板から発生する物質によるフォトリソ層の汚染を防止する膜等として使用できるリソグラフィ用下層膜、該下層膜を形成するための下層膜形成組成物及び該下層膜の形成方法に関するものである。また、本発明は、半導体基板に形成されたホールを埋め込むために使用することができるリソグラフィ用下層膜形成組成物に関するものである。

【0020】

本発明の下層膜形成組成物は、基本的にデキストリンエステル化合物、架橋性化合物、及び有機溶剤からなるものであり、任意成分として酸化合物、酸発生剤、界面活性剤等を含むものである。本発明の下層膜形成組成物に占める固形分の割合としては、例えば0.1～50質量%であり、例えば0.5～30質量%であり、また、例えば5～30質量%である。ここで固形分とは下層膜形成組成物の全成分から有機溶剤を除いたもののことである。

【0021】

本発明の下層膜形成組成物の固形分において、デキストリンエステル化合物と、架橋性化合物は必須の成分である。その配合割合としては、固形分中、デキストリンエステル化合物としては50～99質量%であり、又は、60～95質量%である。架橋性化合物としては1～50質量%、又は、5～40質量%である。

【0022】

本発明の下層膜形成組成物に使用されるデキストリンエステル化合物の分子量は、重量平均分子量として、1000～500000である。好ましくは、重量平均分子量として、例えば4000～50000であり、例えば4000～20000であり、又は4000～10000であり、または5000～9000である。

【0023】

本発明の下層膜形成組成物より下層膜の層を形成するために焼成工程が行われる。この際、組成物中に低分子量の成分が多く含まれていると、それら低分子量成分の昇華等により装置を汚染するという問題がある。そのため、本発明の下層膜形成組成物のデキストリンエステル化合物に含まれている低分子量の成分は少ないことが好ましい。本発明の下層膜形成組成物に使用されるデキストリンエステル化合物としては分子量3000以下の成分の割合が20%以下、又は10%以下であるデキストリンエステル化合物を使用することが好ましい。

【0024】

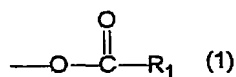
また、デキストリンエステル化合物の重量平均分子量が大きい場合には、有機溶剤に対する溶解性が下がり、かつ粘度が上昇するため、下層膜形成組成物のホール内部への充填性や基板の平坦化性を十分に得ることができなくなる。

【0025】

本発明の下層膜形成組成物に使用されるデキストリンエステル化合物は、デキストリンの水酸基の少なくとも50%が式(1)：

【0026】

【化2】



【0027】

で表されるエステル基となったデキストリンエステル化合物である。

【0028】

デキストリンは多数の水酸基を有する高分子量の化合物であり有機溶剤に対する溶解性が低い。そのため、有機溶剤を用いた下層膜形成組成物に使用することは困難である。本発明の下層膜形成組成物に使用されるデキストリンエステル化合物は、デキストリンの水酸基をエステル化することによって有機溶剤に対する溶解性が向上されたものである。有機溶剤に対する十分な溶解性を有するという点から、本発明の下層膜形成組成物に使用されるデキストリンエステル化合物は、

デキストリンの水酸基の少なくとも50%が式(1)で表されるエステル基となったデキストリンエステル化合物である。または、本発明の下層膜形成組成物に使用されるデキストリンエステル化合物は、デキストリンの水酸基の少なくとも60%が、または、少なくとも70%が式(1)で表されるエステル基となったデキストリンエステル化合物である。

【0029】

式(1)中、 R_1 は水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~6のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または炭素数1~6のアルコキシカルボニル基で置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基である。または、 R_1 は、炭素数1~6のアルキル基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~6のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または炭素数1~6のアルコキシカルボニル基で置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基またはアントリル基を表す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ノルマルペンチル基、シクロヘキシル基及びノルマルオクチル基等である。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基及びシクロヘキシルオキシ基等である。アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基及びシクロヘキシルオキシカルボニル基等である。

【0030】

本発明の下層膜形成組成物に使用されるデキストリンエステル化合物は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0031】

まず、デンプンが、酸、アルカリ、酵素、加熱などの既存の方法によりデキストリンに加水分解される。例えば、特開昭48-67447号公報や特開昭61-205494号公報に記載の方法などが挙げられる。また、特開平10-215893号公報に記載の、アルカリ加水分解と酵素液化を経る方法などを挙げることができる。デキストリンの分子量は、反応温度、反応溶液のpH、及び酵素添加量等により調整できる。イオン交換樹脂による処理、分種カラム、再沈殿法などによる精製により、目的のデキストリンを得ることができる。

【0032】

そして、デキストリンのデキストリンエステル化合物への変換は、デキストリンと酸クロリド、酸プロミド、カルボニルイミダゾール化合物、カルボン酸活性エステル化合物及び酸無水物等の、カルボン酸化合物から誘導される化合物との反応によって、水酸基をエステル基に変換することにより行なうことができる。例えば、デキストリンの水酸基のアセトキシ基への変換は、ピリジンなどの塩基を用いた条件下、アセチルクロリドや無水酢酸と反応させることによって行なうことができる。

【0033】

水酸基のエステル基への変換には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シクロヘキサンカルボン酸、クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、シアノ酢酸、エトキシ酢酸、イソ酪酸、安息香酸、プロモ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ヨード安息香酸、ニトロ安息香酸、メチル安息香酸、エトキシ安息香酸、tert-ブトキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸、クロロナフタレンカルボン酸、ヒドロキシナフタレンカルボン酸、及びアントラセンカルボン酸などのカルボン酸化合物から誘導される酸クロリド、酸プロミド、カルボニルイミダゾール化合物、カルボン酸活性エステル化合物を使用することができる。また、これらのカルボン酸化合物の無水物を用いることもできる。さらに、デキストリンの水酸基のエステル基への変換は、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどの縮合剤存在下、デキストリンに前記のカルボン酸化合物を反応させることによって行なうことができる。

【0034】

水酸基のエステル基への変換には、酸クロリド、酸プロミド、カルボニルイミダゾール化合物、カルボン酸活性エステル化合物及び酸無水物等のカルボン酸誘導体の一種を用いることができ、また、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0035】

デキストリンの水酸基のエステル基への変換の割合は、使用する酸クロリド、酸プロミド、カルボニルイミダゾール化合物、カルボン酸活性エステル化合物及び酸無水物等のカルボン酸化合物から誘導される化合物の当量を変えることによって調整することができる。

【0036】

デキストリンの水酸基残量の測定は、例えば、1規定水酸化ナトリウム水溶液を用い、pHメーターによりpH8~11の変曲点で終点判断する滴定により行なうことができる。

【0037】

本発明の下層膜形成組成物に使用されるデキストリンエステル化合物は、直鎖構造である場合と、分岐構造を有する場合とがあり、そのどちらであってもよい。分岐構造は、デンプンの枝分かれ構造（アミロペクチン）に由来する。

【0038】

本発明の下層膜形成組成物は架橋性化合物を含む。そのため、下層膜形成組成物が基板上に塗布された後の下層膜を形成するための焼成時に架橋反応が起こる。そして、この架橋反応のために、形成された下層膜は強固になり、フォトレジスト組成物又は反射防止膜形成組成物に一般的に使用されている有機溶剤、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ピルビン酸メチル、乳酸エチル、及び乳酸ブチル等に対する溶解性が低いものとなる。そのため、本発明の下層膜形成組成物より形成される下層膜は、その上層に塗布、形成されるフォトレジスト又は反射防止膜とインターミキシングを起こさないものとなる。

【0039】

そのような架橋性化合物としては、特に制限はないが、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋性化合物が好ましく用いられる。例えば、メチロール基、メトキシメチル基といった架橋形成置換基を有するメラミン系化合物や置換尿素系化合物が挙げられる。具体的には、メトキシメチル化グリコウリル、またはメトキシメチル化メラミンなどの化合物であり、例えば、テトラメトキシメチルグリコウリル、またはヘキサメトキシメチルメラミンである。また、テトラメトキシメチル尿素、テトラブトキシメチル尿素などの化合物も挙げられる。架橋性化合物としては、また、三井サイテック（株）より市販されている、サイメル300、サイメル303、サイメル202、サイメル701、サイメル1123、マイコート102、及びマイコート130等の架橋性化合物を使用することができる。

【0040】

これら架橋性化合物は自己縮合による架橋反応を起こすことができる。また、デキストリンエステル化合物に含まれる水酸基と架橋反応を起こすこともできる。

【0041】

本発明の下層膜形成組成物には前記架橋反応を促進するための触媒として、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、及びヒドロキシ安息香酸等の酸化合物を添加する事が出来る。または、触媒として、2, 4, 4, 6-テトラプロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、2-ニトロベンジルトシラート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ベンゾイントシレート、及びN-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等の酸発生剤を添

加する事が出来る。これら酸化合物または酸発生剤化合物の添加量は、デキストリンエステル化合物の種類、架橋性化合物の種類やその添加量等により変動するが、全固形分中で10質量%以下であり、例えば0.02~10質量%であり、また、例えば0.04~5質量%である。

【0042】

本発明の下層膜形成組成物には、上記以外に必要な応じて、吸光性化合物、界面活性剤、レオロジー調整剤、及び接着補助剤などを添加することができる。

【0043】

吸光性化合物としては、下層膜の上に設けられるフォトレジスト層中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有するものであれば特に制限なく使用することができる。

【0044】

波長248nmの光に対して大きな吸収をもつ吸光性化合物としては、例えば、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフトール、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、6-ブロモ-2-ヒドロキシナフタレン、1,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1-ブロモ-2-ヒドロキシ-3-ナフタレンカルボン酸、1,6-ジブロモ-2-ヒドロキシ-3-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-7-メトキシ-2-ナフタレンカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、3,5-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、2-エトキシ-1-ナフタレンカルボン酸、2,6-ジクロロ-1-ナフトール、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸メチルエステル、3-ヒドロキシ-7-メトキシ-2-ナフタレンカルボン酸メチルエステル、3,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸メチルエステル、2,4-ジブロモ-1-ナフトール、2-ナフタレンチオール、4-メトキシ-1-ナフトール、6-アセトキシ-2-ナフタレンカルボン酸、1,6-ジブロモ-1-ナフトール、2,6-ジブロモ-1,5-ジヒドロキシナフタレン、1-アセチル-2-ナフトール、9-アントラセンカルボン酸、1,4,9,10-テトラヒドロキシアントラセン、1,8,9-トリヒドロキシアントラセン等を挙げることができる。

【0045】

また、波長193nmの光に対して大きな吸収をもつ吸光性化合物としては、例えば、安息香酸、o-フタル酸、2-メトキシ安息香酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ヒドロキシ安息香酸、2-アセトキシ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、トリメシン酸、1,4-ベンゼンジカルボン酸、2,3-ジメトキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、4-アセチル安息香酸、ピロメリット酸、トリメシン酸無水物、2-[ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メチル]安息香酸、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸、2-ベンゾフェノンカルボン酸、m-フェニル安息香酸、3-(4'-ヒドロキシフェノキシ)安息香酸、3-フェノキシ安息香酸、4-メチフェノール、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、2,2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、2-ヒドロキシビフェニル、2-アミノフェノール、及び4-ベンジルオキシフェノール等が挙げられる。

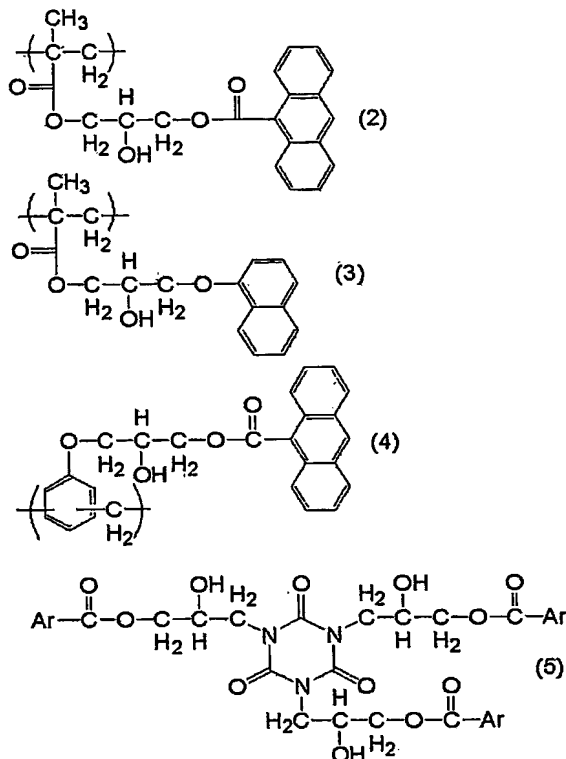
【0046】

これらの吸収性化合物は下層膜形成のための焼成時の昇華を抑えるために、ポリマーや1つ以上の反応性基をもつ化合物と反応させて用いることができる。例えば、カルボキシル基やフェノール性水酸基を有する吸光性化合物の場合、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、1,1,3-トリス(p-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル)プロパン、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジルアニリン)、3,4-エポキシシク

ロヘキシルメチルー 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物や、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を有する構造を含むポリマーと反応させて得た化合物を使用することができる。例えば、下記(2)、(3)及び(4)で表される単位構造を有するポリマーや、(5)で表される化合物などが挙げられる。式(5)中、Arは、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、チオール基、炭素数1~5のチオアルキル基、カルボキシ基、フェノキシ基、アセチル基、炭素数1~5のアルコキシカルボニル基またはビニル基で置換されていてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す。

【0047】

【化3】



【0048】

上記の吸収性化合物は単独または2種以上の組合せで使用することができる。吸光性化合物が使用される場合、その含有量としては、デキストリンエステル化合物100質量部に対して、例えば1~300質量部であり、または1~200質量部であり、また、例えば1~100質量部であり、または、5~100質量部である。吸光性化合物を使用する場合、その種類や含有量を変えることによって、下層膜の減衰係数(k値)を調整することができる。

【0049】

本発明の下層膜形成組成物は界面活性剤を含むことが出来る。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン

ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の下層膜形成組成物の全成分中、通常0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

【0050】

本発明の反射防止膜形成組成物は、その他必要に応じてレオロジー調整剤、接着補助剤等を含んでいてもよい。

【0051】

レオロジー調整剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート、及びノルマルブチルステアレート、及びグリセリルステアレート等を挙げることができる。

【0052】

接着補助剤としては、例えば、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、及びチオ尿素化合物等を挙げることができる。

【0053】

本発明の下層膜形成組成物の有機溶剤としては、前記のデキストリンエステル化合物等の固形分を溶解し、均一溶液とできるものであれば、使用することができる。そのような有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシー-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、及び乳酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独または2種以上の組合せで使用することができる。さらに、プロピレ

ングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【0054】

また、基板に本発明の下層膜形成組成物を塗布、焼成を行なう上で、焼成温度を考えるとこれら有機溶剤の沸点は145～220℃の範囲にあることが好ましい。このような、比較的高い沸点の溶剤を使用することにより、焼成時における下層膜形成組成物の流動性を、一定時間、保つことができ、そのため、ホール内部充填性や平坦化性を向上させることができる。前記有機溶剤の中で乳酸ブチル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はこれらの混合物が好ましい。

【0055】

以下、本発明の下層膜形成組成物の使用について説明する。

【0056】

本発明の下層膜形成組成物を適用する半導体基板としては、主に、図1に示すような高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する半導体装置製造に慣用されている基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板等）である。このようなホールを有する半導体基板は、特にデュアルダマシンプロセスにおいて使用されるものである。また、1より小さいアスペクト比のホールを有する半導体基板や、段差を有する半導体基板に対しても使用することができる。また、段差などを有さない半導体基板に対しても使用することができる。

【0057】

半導体基板の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の下層膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することにより下層膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度60℃～220℃、焼成時間0.3～60分間の中から適宜、選択される。好ましくは、焼成温度130℃～250℃、焼成時間0.5～5分間である。ここで、下層膜の膜厚としては、例えば0.01～3.0μmであり、また、例えば0.03～1.0μmである。

【0058】

次いで、下層膜の上に、フォトレジストの層が形成される。フォトレジストの層の形成は、周知の方法、すなわち、フォトレジスト組成物溶液の下層膜上への塗布及び焼成によって行なうことができる。

【0059】

本発明の下層膜の上に塗布、形成されるフォトレジストとしては露光光に感光するものであれば特に限定はなく、また、ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。ノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストなどがある。例えば、シプレー社製、商品名APEX-E、住友化学工業（株）製、商品名PAR710、及び信越化学工業（株）製、商品名SEPR430等が挙げられる。

【0060】

次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）及びF2エキシマレーザー（波長157nm）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70℃～150℃、加熱時間0.3～10分間から適宜、選択される。

【0061】

次いで、現像液によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

【0062】

現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度5～50℃、時間10～300秒から適宜選択される。

【0063】

そして、このようにして形成されたフォトレジストのパターンを保護膜として、下層膜の除去及び半導体基板の加工が行なわれる。下層膜の除去は、テトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン (C_4F_8)、パーフルオロプロパン (C_3F_8)、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素等のガスを用いて行われる。

【0064】

半導体基板上に本発明の下層膜が形成される前又は後に有機系反射防止膜層が塗布、形成されることもできる。そこで使用される反射防止膜組成物としては特に制限はなく、これまでリソグラフィプロセスにおいて慣用されているものの中から任意に選択して使用することができ、また、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーターによる塗布及び焼成によって反射防止膜を形成することができる。反射防止膜組成物としては、例えば、吸光性化合物、ポリマー及び溶剤を主成分とするもの、化学結合により連結した吸光性基を有するポリマー、架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、吸光性化合物、架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、及び吸光性を有する高分子架橋剤及び溶剤を主成分とするもの等が挙げられる。これらの反射防止膜組成物はまた、必要に応じて、酸成分、酸発生剤成分、レオロジー調整剤等を含むことができる。吸光性化合物としては、反射防止膜の上に設けられるフォトレジスト中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有するものであれば用いることができ、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノ化合物、トリアジン化合物等が挙げられる。ポリマーとしては、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ノボラック樹脂、ポリアセタール、アクリルポリマー等を挙げることができる。化学結合により連結した吸光性基を有するポリマーとしては、アントラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、キノリン環、キノキサリン環、チアゾール環といった吸光性芳香環構造を有するポリマーを挙げることができる。

【0065】

また、本発明の下層膜形成組成物が塗布される半導体基板は、その表面にCVD法などで形成された無機系の反射防止膜を有するものであってもよく、その上に本発明の下層膜を形成することもできる。

【0066】

本発明の下層膜形成組成物より形成される下層膜は、リソグラフィプロセスにおいて使用される露光光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがあり、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する層、すなわち、反射防止膜として使用することができる。

【0067】

下層膜をKrFエキシマレーザー（波長248nm）を使用したリソグラフィプロセスで反射防止膜として使用する場合、下層膜形成組成物固形分中には、アントラセン環又はナフタレン環を有する成分が含まれていることが好ましい。そして、下層膜をArFエキシマレーザー（波長193nm）を使用したリソグラフィプロセスで反射防止膜として使用する場合、下層膜形成組成物固形分中には、ベンゼン環を有する化合物が含まれて

いることが好ましい。また、下層膜をF2エキシマレーザー（波長157nm）を使用したリソグラフィプロセスで反射防止膜として使用する場合、下層膜形成組成物固形分中には、臭素原子又はヨウ素原子を有する化合物が含まれていることが好ましい。

【0068】

さらに、本発明の下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用を防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能を有する層、加熱焼成時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散、悪作用を防ぐ機能を有する層、及び半導体基板誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することもできる。

【0069】

また、下層膜形成組成物より形成される下層膜は、デュアルダマシンプロセスで用いられるビアホールが形成された基板に適用され、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み材として使用でき、また、基板表面を平坦化するための平坦化材として使用することもできる。

【0070】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

【実施例】

【0071】

実施例1

デキストリンエステル化合物AC-3（デキストリンの末端基割合：水酸基24%、アセトキシ基76%、重量平均分子8100、群栄化学工業（株）製）を固形分濃度30%で溶解させた乳酸エチルの溶液85.0gに、テトラメトキシメチルグリコールウリル9.23g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸0.01g、界面活性剤R-30（大日本インキ化学（株）製）0.129g、プロピレングリコールモノメチルエーテル14.79g、及び乳酸エチル73.91gを加え、18.0%溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

【0072】

なお、デキストリンエステル化合物の重量平均分子量は、東ソー（株）製GPC（RI8020, SD8022, CO8020, AS8020, DP8020）装置により、標準ポリスチレン換算によるGPC分析により測定を行った。

【0073】

測定は、デキストリンエステル化合物の0.05質量%DMF溶液10μlを上記装置に、流量0.6ml/minで30分流した後、IRで検出される試料の溶出時間を測定することにより行なった。使用したカラムとしては、ガードカラムとして、Shodex Asahipak GF1G7Bを使用し、カラムとしてはShodex Asahipak GF710HQ、GF510HQ及びGF310HQを用いた。また、カラム温度は40℃に設定した。

【0074】

実施例2

デキストリンエステル化合物AC-4（デキストリンの末端基割合：水酸基32%、アセトキシ基68%、重量平均分子8900、群栄化学工業（株）製）を固形分濃度30%で溶解させた乳酸エチルの溶液85.0gにテトラメトキシメチルグリコールウリル9.23g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸0.01g、界面活性剤R-30（大日本インキ化学（株）製）0.129g、プロピレングリコールモノメチルエーテル14.79g、及び乳酸エチル73.91gを加え、18.0%溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

【0075】

実施例 3

デキストリンエステル化合物 AC-3 (デキストリンの末端基割合: 水酸基 24%、アセトキシ基 76%、重量平均分子 8100、群栄化学工業 (株) 製) を固形分濃度 30% で溶解させた乳酸エチルの溶液 85.0 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 23 g、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム 0.0271 g、界面活性剤 R-30 (大日本インキ化学 (株) 製) 0.129 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.79 g、及び乳酸エチル 73.91 g を加え、18.0% 溶液とした後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

【0076】**実施例 4**

デキストリンエステル化合物 BZ-1 (デキストリンの末端基割合: 水酸基 13%、ベンゾエート基 87%、重量平均分子 7300、群栄化学工業 (株) 製) を固形分濃度 31% で溶解させた乳酸エチルの溶液 10.0 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 1.09 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.00546 g、界面活性剤 R-30 (大日本インキ化学 (株) 製) 0.0153 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.26 g、及び乳酸エチル 5.32 g を加え、18.0% 溶液とした後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

【0077】**実施例 5**

デキストリンエステル化合物 BZ-4 (デキストリンの末端基割合: 水酸基 27%、ベンゾエート基 63%、重量平均分子 6000、群栄化学工業 (株) 製) を固形分濃度 31% で溶解させた乳酸エチルの溶液 10.0 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 1.11 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.0055 g、界面活性剤 R-30 (大日本インキ化学 (株) 製) 0.0155 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.32 g、及び乳酸エチル 5.52 g を加え、2.0% 溶液とした後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

【0078】**フォトレジスト溶剤への溶出試験**

実施例 1~5 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 1 分間焼成し、下層膜 (膜厚 0.50 μm) を形成した。この下層膜をフォトレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

【0079】**フォトレジストとのインターミキシングの試験**

実施例 1~5 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 1 分間焼成し、下層膜を形成した (膜厚 0.50 μm)。この下層膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液 (富士写真フィルム (株) 製、商品名 GARS 8105G1 及び信越化学工業 (株) 製、商品名 SEPR 430 を使用) をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で 90℃ 又は 110℃ で 1.5 分間加熱した。フォトレジストを露光後、露光後加熱を 90℃ で 1.5 分間行なった。フォトレジストを現像後、下層膜の膜厚を測定し、下層膜とフォトレジスト層とのインターミキシングが起こっていないことを確認した。

【0080】**平坦化率、充填性の試験**

実施例 1~5 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、ホール (直径 0.18 μm 、深さ 1.0 μm) を有する SiO₂ ウエハー基板上に塗布した。使用した基板は図

1に示すようなホールのIso (粗)とDense (密)パターンを有するSiO₂ウエハー基板である。Isoパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の5倍であるパターンである。また、Denseパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の1倍であるパターンである。ホールの深さは1.0 μmであり、ホールの直径は0.18 μmである。

【0081】

塗布後、ホットプレート上で205℃1分間加熱し、下層膜を形成した。膜厚は、ホールパターンが近傍に無いオープンエリアで0.50 μmであった。走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、実施例1～5で得た下層膜形成組成物を塗布したホールを有するSiO₂ウエハー基板の断面形状を観察することにより、下層膜による平坦化率を評価した。平坦化率は、下式に従い求めた。基板上のホールを、完全に平坦化できたときの平坦化率は100%である。

【0082】

平坦化率 = $\{1 - (\text{ホール中心部での下層膜の凹み深さ } a) / (\text{ホールの深さ } b)\} \times 100$

また、ホール内部にボイド (隙間) の発生は観察されず、ホール内部が下層膜で充填されていることが観察された。

[表1]

表1

	膜厚 (nm)			平坦化率 (%)		
	Iso	Dense	Bias	Iso	Dense	Bias
実施例1	490	350	140	100	100	0
実施例2	470	370	100	100	100	0
実施例3	510	380	130	100	100	0
実施例4	500	310	190	100	100	0
実施例5	500	310	190	100	100	0

実施例1～5の下層膜のIso (粗)とDense (密)パターン上の膜厚差 (Bias) は小さい。実施例1～5の下層膜は、特に膜厚一定が困難である微細Denseホールパターン上での流動性に優れる。これは、ホール基板上の単位面積当たりのホール数 (ホール密度) が、Iso部に比べ大きいDense部においても、それら多数の下層膜形成組成物の溶液がスムーズに流れ込み、一定の膜厚が得られるためであり、その結果、Iso部とDense部の膜厚差が小さく、かつ平坦化率が大きくなったものと考えられる。また、実施例1～5の下層膜は、Iso部とDense部に関わらず、平坦化できる。

【0083】

光学パラメータの測定

実施例4で調製した下層膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、下層膜 (膜厚0.20 μm) を形成した。そして、この下層膜を分光エリプソメーターにより、波長193 nmでの屈折率 (n値) 及び減衰係数 (k値) を測定したところ、屈折率 (n値) は1.57であり、減衰係数 (k値) は0.68であった。

【0084】

実施例5で調製した下層膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、下層膜 (膜厚0.20 μm) を形成した。そして、この下層膜を分光エリプソメーターにより、波長193 nmでの屈折率 (n値) 及び減衰係数 (k値) を測定したところ、屈折率 (n値) は1.60であり、減衰係数 (k値) は0.58であった。

【0085】

ドライエッチング速度の試験

実施例 1～5 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーによりシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 1 分間焼成し、下層膜（膜厚 0.22 μm ）を形成した。そしてこれらを、日本サイエンティフィック製 RIE システム ES401 を用い、ドライエッチングガスとして CF_4 を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

【0086】

結果を表 2 に示す。ドライエッチング選択性は、ArF エキシマレーザーリソグラフィ用のフォトレジスト（富士写真フイルム（株）製、商品名 GARS8105G1）のドライエッチング速度を 1.00 とした時の、下層膜のドライエッチング速度を示したものである。

〔表 2〕

表 2

ドライエッチング選択性	
実施例 1	2.49
実施例 2	2.50
実施例 3	2.53
実施例 4	1.39
実施例 5	1.42

実施例 1～5 の下層膜形成組成物から得られた下層膜のエッチング速度は、フォトレジストに比較して大きいことが確認された。下層膜のドライエッチング速度がフォトレジストのドライエッチング速度よりも高いことの必要性は、下層膜上に形成されたフォトレジストを現像し、その後でドライエッチングにより基板の下地を露出させる工程で、下層膜のドライエッチング速度の方がフォトレジストのドライエッチング速度よりも高くなる事により、フォトレジストが削り取られる前に下層膜が除去されるので、現像されたフォトレジストのパターンを正確に基板に転写する事ができるためである。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図 1】 図 1 はホールを有する基板に下層膜を形成した状態の断面図である。

【符号の説明】

【0088】

a はホール中心での下層膜の凹み深さ（ μm ）である。

【0089】

b は使用した基板におけるホールの深さ（ μm ）である。

【0090】

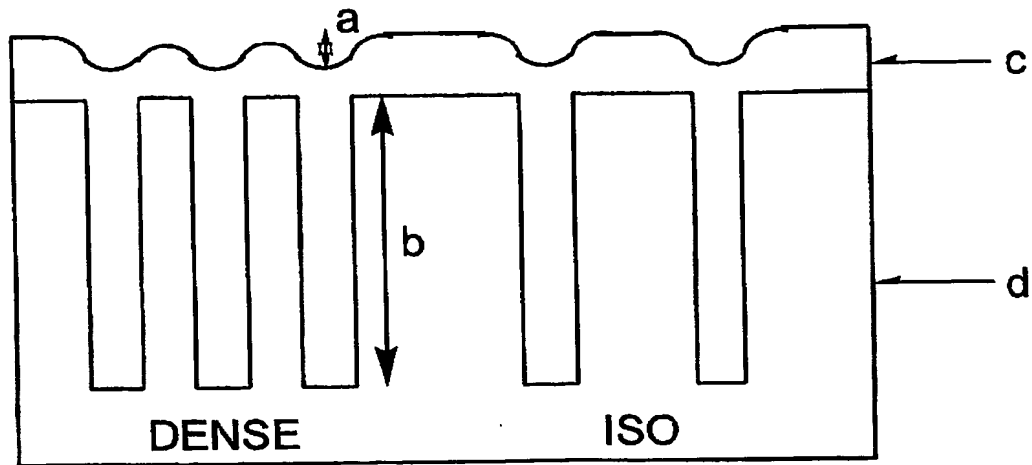
c は下層膜である。

【0091】

d は基板である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】****【課題】**

半導体装置製造のリソグラフィープロセスに使用されるリソグラフィー用下層膜形成組成物、及びフォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有し、そして、フォトレジストとのインターミキシングを起こさないリソグラフィー用下層膜を提供すること。

【解決手段】

リソグラフィープロセスを利用して半導体基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用される有機溶剤可溶性であるデキストリン化合物及び有機溶剤を含むことを特徴とするリソグラフィー用下層膜形成組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 0 3 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1

氏 名 日産化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.